

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-260332

(43)Date of publication of application : 16.09.2003

(51)Int.Cl.

B01D 53/56

B01D 53/34

B01D 53/74

F01N 3/08

(21)Application number : 2002-067755

(71)Applicant : MITSUI & CO LTD
SANTOKU KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 13.03.2002

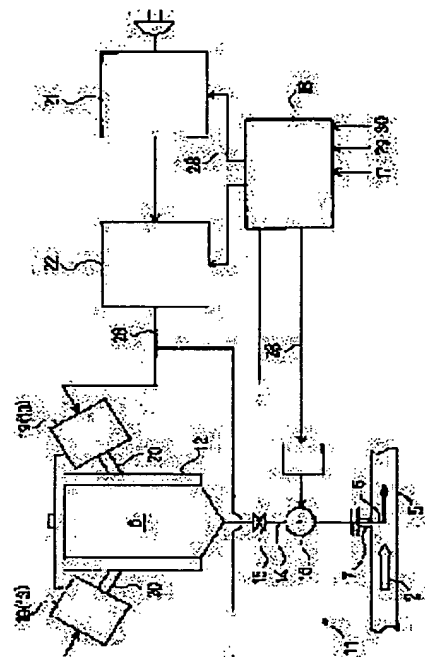
(72)Inventor : SUGAWARA SHUICHI

(54) SIMPLIFIED SUPPLYING DEVICE OF REDUCING AGENT COMPOSITION FOR DENITRIFICATION OF FLUE GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simplified supplying device of a reducing agent composition for denitrification of a flue gas, the device having such properties that: since a reducing agent in high concentration is supplied, high denitrification efficiency is obtained; the harmful effect by excess water is decreased; the reducing agent composition in high concentration can be stably and continuously supplied; this process is easily carried out; denitrification is carried out even in the starting time of operation; and harmful effect by supplying a large amount or excess amount of the reducing agent composition is prevented.

SOLUTION: The supplying device 11 is equipped with a reducing agent composition 6 prepared by crystallizing and solidifying an aqueous solution essentially comprising high concentration urea and containing ammonium carbonate or the like as an accessory component, a container 12 to house the reducing agent composition 6, and a microwave irradiating device 13 to internally heat, melt, and liquefy the reducing agent composition 6. The melted and liquefied reducing agent composition 6 generates ammonia gas, which reduces and removes nitrogen oxides in an exhaust gas 2. The concentration of the nitrogen oxides can be detected by a sensor 17 to control driving of a supply pump 16.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-260332
(P2003-260332A)

(43)公開日 平成15年9月16日(2003.9.16)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 D 53/56		F 0 1 N 3/08	B 3 G 0 9 1
53/34	Z A B		G 4 D 0 0 2
53/74		B 0 1 D 53/34	1 2 9 E
F 0 1 N 3/08			Z A B

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2002-67755(P2002-67755)

(22)出願日 平成14年3月13日(2002.3.13)

(71)出願人 000005913

三井物産株式会社

東京都千代田区大手町1丁目2番1号

(71)出願人 300046821

三徳化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号

(72)発明者 菅原 秀一

宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田10-2

三徳化学工業株式会社内

(74)代理人 100086092

弁理士 合志 元延

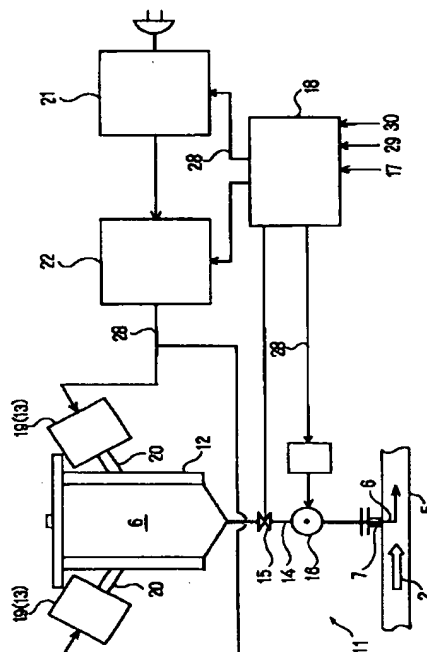
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置

(57)【要約】

【課題】 第1に、高濃度の還元剤組成物を供給するので、脱硝効率に優れ、第2に、過剰な水による弊害が削減され、第3に、高濃度の還元剤組成物を、安定的、連続的に供給でき、第4に、これらが簡単容易に実現され、第5に、運転開始時等にも脱硝が行われ、第6に、多量、過剰な還元剤組成物を供給する弊害も防止される、排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置を提案する。

【解決手段】 この供給装置11は、高濃度の尿素を主成分とし炭酸アンモニウム等を副成分とした水溶液を結晶化、凝固させた還元剤組成物6と、還元剤組成物6を収納する容器12と、還元剤組成物6を内部加熱、融解、液化するマイクロ波照射装置13とを有し、融解、液化した還元剤組成物6が、アンモニアガスを発生して排気ガス2中の窒素酸化物を還元、除去する。センサー17で窒素酸化物の濃度を検出して、供給用ポンプ16の駆動を制御する事も考えられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 尿素を主成分とした水溶液を結晶化、凝固させて準備された還元剤組成物と、該還元剤組成物を収納する容器と、該容器内に向けマイクロ波を照射可能であり、収納された該還元剤組成物を誘電体損にて内部加熱せしめて融解、液化可能なマイクロ波照射装置と、を有してなり、融解、液化せしめられた該還元剤組成物が、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去するアンモニアガスを発生すること、を特徴とする、排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項2】 該還元剤組成物は、尿素の濃度が32.5質量%超～76.9質量%以下であること、を特徴とする、請求項1記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項3】 該還元剤組成物は、副成分として炭酸アンモニウムやアンモニア等を含有一つ以上を有してなること、を特徴とする、請求項1記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項4】 該容器は、フッ素系樹脂等の低誘電率材料製よりなり、該マイクロ波照射装置は、該容器の外周に付設されたマグネトロンよりなること、を特徴とする、請求項1記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項5】 該マグネトロンは、複数個付設されると共に、それぞれ導波管が、該容器の外周に対し直角から適宜角度傾斜して配されていること、を特徴とする、請求項4記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項6】 該容器は、フッ素系樹脂等の低誘電率材料製よりなり、該マイクロ波照射装置は、該容器の外周に巻回されたコイルと、該コイルにマイクロ波電流を供給する発振器と、を備えてなることを特徴とする、請求項1記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項7】 更に、該容器の下部と該排気ガスの排気管との間に配され、融解、液化した該還元剤組成物を供給可能な供給管と、該供給管に介装されたポンプと、該供給管の端に配され、該排気管の該排気ガスに向け該還元剤組成物を噴射可能なノズルと、を有してなり、該ノズルは、還元用の触媒を備えて該排気管に介装された脱硝反応器の上流に位置しており、該還元剤組成物は、噴射に基づき還元剤たる該アンモニアガスを発生し、該アンモニアガスが、該脱硝反応器内で該排気ガス中の該窒素酸化物を窒素に還元、除去せしめること、を特徴とする、請求項4又は6記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項8】 更に、該排気管に付設され該排気ガス中の該窒素酸化物の濃度を検出するセンサーと、該センサーの検出結果に基づき該ポンプの駆動を制御するコントロール部と、を有してなることを特徴とする、請求項7

記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項9】 ディーゼル車において用いられ、車載されると共に、ディーゼルエンジンからの該排気ガスの該排気管に対し配設されていること、を特徴とする、請求項7記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【請求項10】 更に、該排気管に付設され該排気ガスの温度を検出するセンサーと、該センサーの検出結果および該ディーゼルエンジンの回転数間の組み合わせ情報に基づき、該ポンプの駆動を制御するコントロール部と、を有してなることを特徴とする、請求項9記載の排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置に関する。すなわち、排気ガス中の窒素酸化物の還元、除去用の還元剤組成物の供給装置であって、例えばディーゼルエンジン車に車載される、簡易型のものに関する。

【0002】

【従来の技術】《技術背景》例えばディーゼルエンジンの排気ガス中には、窒素酸化物 NO_x が含有されており、そのまま外気に排出すると有害であり、その除去が重要なテーマとなっている。そこで、従来より各種の乾式の排煙脱硝技術、つまり触媒存在下で還元剤を使用して、排気ガス中から窒素酸化物 NO_x を窒素 N に還元、除去するSCR脱硝（本明細書中では、以下単に排煙脱硝又は脱硝と言う）技術が、開発、使用されており、還元剤としてはアンモニア NH_3 が用いられることが多い。この還元剤としては、アンモニア NH_3 、自体が最も直接的であるが、発電関係等の大規模な脱硝を除き通常の中小規模の脱硝では、アンモニア NH_3 。（アンモニア水）をボンベで取り扱わねばならず、技術上、安全上、法規制上の制約が多いので、従来より、加水分解等によりアンモニア NH_3 を発生する還元剤組成物が多用されている。すなわち、還元剤組成物を窒素酸化物 NO_x を含有した排気ガスに噴射し、もって還元剤たるアンモニア NH_3 。（アンモニアガス）を発生させて、窒素酸化物 NO_x を還元、除去していた。

【0003】《従来技術①》まず、この種の従来技術①として、32.5質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液が、この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として用いられており、このような組成の還元剤組成物を供給する供給装置が、従来より広く使用されていた。例えば、特開平9-150037号公報、特開平10-174841号公報等を参照。尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は、他の物質に比べアンモニア NH_3 の発生能力に優れると共に、水への溶解性が高く毒性等もなく取り扱い易い等、この種の還元剤組成物として最適であり、最も多用されている。そして従来技術①として、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ と水と

の共晶組成（共融組成）である、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が32.5質量%の水溶液が、アンモニア NH_3 の発生能力が比較的低いものの、この種の還元剤組成物として広く用いられており、その凝固点は $-12^\circ\text{C}\sim-13^\circ\text{C}$ である。すなわち、このような組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液は、 $-12^\circ\text{C}\sim-13^\circ\text{C}$ まで結晶化、凝固せず液体である。脱硝用のこの種の還元剤組成物は、常温下でタンクに貯蔵、保管され、供給管やポンプにて供給されて噴射される関係上、液体であることが必須的であり、特に冬季における結晶化、凝固を回避する取り扱い上の制約から、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が32.5質量%組成と比較的低濃度の水溶液が、従来多用されていた。従来技術①で使用される還元剤組成物の供給装置は、タンク、供給管、ポンプ、噴射ノズル等を備えてなり、32.5質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液よりなる還元剤組成物を、排気ガスに向けて供給していた。

【0004】《従来技術②》次に、従来技術②として、32.5質量%を超え例えば40質量%の高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液も、この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として用いられており、このような組成の還元剤組成物を供給する供給装置も使用されていた。例えば、特開平8-252429号公報を参照。すなわち、このように水溶液の中の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が濃くなるほど、その凝固点が 0°C を超えて上昇し取り扱いに問題が生じやすい反面、還元剤たるアンモニア NH_3 の発生能力が一段と向上し、脱硝効率に優れている。因に理論上、加水分解によりアンモニア NH_3 を発生させ反応式、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ において、1対1モル組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は76.9質量%、水 H_2O は23.1質量%である。そこで、ヒーター等の外部加熱手段を付設することにより、冷却を防止して、液体であることを確保し、常温下特に冬季における結晶化、凝固を防止することを条件に、つまり取り扱い性が確保されることを条件に、高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を組成とした還元剤組成物も用いられていた。従来技術②で使用される還元剤組成物の供給装置は、タンク、外部加熱手段、ポンプ、噴射ノズル等を備えてなり、32.5質量%を超える高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液よりなる還元剤組成物を、排気ガスに向けて供給していた。

【0005】《従来技術③》更に、従来技術③として、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 以外の化合物やその水溶液を、この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として供給する、供給装置も使用されることがあった。例えば、カルバミン酸アンモニウム $\text{Ammonium carbamate}$ （PUREM社製）や、ビュレット（尿素二量体）や、アルコールを還元助剤として併用したもの等々が、還元剤組成物として用いられることもあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】《第1の問題点について》ところで、このような従来例にあっては、次の問題が指摘されていた。第1に、32.5質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を供給する、前記従来技術①の供給装置は、供給される還元剤組成物中の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が低く、もって還元剤たるアンモニア NH_3 の発生能力が低く、脱硝効率が悪いという問題の外、水が過剰となり種々の弊害を発生する、という問題が指摘されていた。すなわち理論上、還元剤組成物としてアンモニア NH_3 を発生させる反応式、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ において、1モルの23.1質量%の水と1対1モル組成で反応する1モルの尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は、76.9質量%である。これに対し、この従来技術①で供給される還元剤組成物は、32.5質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ と67.5質量%の水とからなるので、大量の過剰な水を含含有しており、1モル以上の部分の水が過剰となる。

【0007】そこでまず、このように大量の過剰で余分な水を含含有した還元剤組成物を、予め準備すると共に供給しなければならない、という問題が指摘され、特に供給装置が車載される場合、タンク等の貯蔵スペースを取り、重量が増加して重量制限に配慮しなければならず、輸送コストもかかる、という弊害が指摘されていた。これと共に、このように過剰な水が、発生したアンモニア NH_3 と共に排気ガス中に持ち込まれるので、更に次の弊害が発生していた。

a. 排気ガスに噴射され過剰となった水が、気化熱によって排気ガスの温度を低下させ、もって、アンモニア NH_3 による窒素酸化物 NO_x の還元速度を低下させて、脱硝効率を悪化させてしまう、という問題が指摘されていた。なお排気ガスの温度は、通常運転時で $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 程度である。

b. 排気ガスに噴射され過剰となった水が、窒素酸化物 NO_x を希釈し、もって窒素酸化物 NO_x の還元速度を低下させ、この面からも、脱硝効率を悪化させてしまう、という問題が指摘されていた。

c. 排気ガスに噴射され過剰となった水は、気化によりガス量を増大させ、もって、触媒を備えた脱硝反応器内において、排気ガスの空間速度（SV）を増加させる。これにより、排気ガスの脱硝反応器内の滞留時間が短縮され、もって、窒素酸化物 NO_x の還元効率つまり脱硝効率が急激に悪化してしまう、という問題が指摘されていた。従来、広範囲に使用されてきた従来技術①については、このように種々の問題が指摘されていた。

【0008】《第2の問題点について》第2に、例えば40質量%と高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を用い凝固点が 0°C 以上に上昇した、前記従来技術②の供給装置については、停止時における結晶化、凝固の問題が指摘されていた。すなわち、供給される還元剤組成物は、ヒーター等の外部加熱手段が付設されているので、連続運転

時においては、液状を保ち結晶化、凝固は防止される。しかしながら、運転停止時そして外部加熱手段の停止時においては、大量の還元剤組成物を加温・液化状態のまま保存することができず、常温下で、還元剤組成物が結晶化、凝固してしまう。そして、一旦結晶化、凝固してしまうと、事後において、外部加熱手段を駆動して再融解させようとしても、結晶化、凝固した還元剤組成物は、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の熱伝導率が低く対流伝熱も無いので、均一かつ迅速な再融解、液化が容易でなく、極めて長時間を要し、もって、供給管、ポンプ等が閉塞して、還元剤組成物の安定的・連続的供給が困難化する、という問題が指摘されていた。更に、この従来技術②の供給装置は、ヒーター等の外部加熱手段を用いるので、大量の電気エネルギーを消費しコスト面に難があり、特に車載される場合は電源確保が困難化する、という問題が指摘されていた。

【0009】《第3の問題点について》第3に、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 以外の化合物を用いた、前記従来技術③の還元剤組成物の供給装置については、次のとおり。例えばカルバミン酸アンモニウムのように、極めて特殊な化合物を供給するので、量産しにくく安定供給が困難であり、設備コスト面にも問題が指摘されていた。又、例えばアルコールを還元助剤として用いた場合は、脱硝特に触媒に対し悪影響を及ぼす、という問題が指摘されていた。

【0010】《本発明について》本発明は、このような実情に鑑み、上記従来例の課題を解決すべくなされたものであって、高濃度の尿素を主成分とした還元剤組成物を用いると共に、これを予め結晶化、凝固させ容器に収納した後、マイクロ波照射装置にて内部加熱し、再融解、液化せしめて、排気ガスへと供給、噴射すること、を特徴とする。もって本発明は、第1に、脱硝効率に優れると共に、第2に、過剰な水による弊害が削減され、第3に、高濃度尿素の還元剤組成物を、安定的、連続的に供給でき、第4に、しかもこれらが簡単容易に実現され、更に第5に、運転開始時等にも脱硝が実施され、第6に、窒素酸化物の濃度が低い場合に、多量の還元剤組成物を供給する弊害も防止される、排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置を提案すること、を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】《各請求項について》このような課題を解決する本発明の技術的手段は、次のとおりである。本発明に係る排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置は、次の各請求項のように構成されている。請求項1の簡易型供給装置は、尿素を主成分とした水溶液を結晶化、凝固させて準備された還元剤組成物と、該還元剤組成物を収納する容器と、該容器内に向けマイクロ波を照射可能であり、収納された該還元剤組成物を誘電体損にて内部加熱せしめて融解、液化可能なマ

イクロ波照射装置と、を有してなる。そして、融解、液化せしめられた該還元剤組成物が、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去するアンモニアガスを発生すること、を特徴とする。

【0012】請求項2の簡易型供給装置は、請求項1において、該還元剤組成物は、尿素の濃度が32.5質量%超～76.9質量%以下であること、を特徴とする。請求項3の簡易型供給装置は、請求項1において、該還元剤組成物は、副成分として炭酸アンモニウムやアンモニア等を含有してなること、を特徴とする。請求項4の簡易型供給装置は、請求項1において、該容器は、フッ素系樹脂等の低誘電率材質よりなり、該マイクロ波照射装置は、該容器の外周に付設されたマグネトロンよりなること、を特徴とする。請求項5の簡易型供給装置は、請求項4において、該マグネトロンは、複数個付設されると共に、それぞれ導波管が、該容器の外周に対し直角から適宜角度傾斜して配されていること、を特徴とする。請求項6の簡易型供給装置は、請求項1において、該容器は、フッ素系樹脂等の低誘電率材質よりなり、該マイクロ波照射装置は、該容器の外周に巻回されたコイルと、該コイルにマイクロ波電流を供給する発振器と、を備えてなること、を特徴とする。

【0013】請求項7の簡易型供給装置は、請求項4又は6において、更に、該容器の下部と該排気ガスの排気管との間に配され、融解、液化した該還元剤組成物を供給可能な供給管と、該供給管に介装されたポンプと、該供給管の端に配され、該排気管の該排気ガスに向け該還元剤組成物を噴射可能なノズルと、を有してなる。そして該ノズルは、還元用の触媒を備えて該排気管に介装された脱硝反応器の上流に位置しており、該還元剤組成物は、噴射に基づき還元剤たる該アンモニアガスを発生し、該アンモニアガスが、該脱硝反応器内で該排気ガス中の該窒素酸化物を窒素に還元、除去せしめること、を特徴とする。請求項8の簡易型供給装置は、請求項7において、更に、該排気管に付設され該排気ガス中の該窒素酸化物の濃度を検出するセンサーと、該センサーの検出結果に基づき該ポンプの駆動を制御するコントロール部と、を有してなること、を特徴とする。請求項9の簡易型供給装置は、請求項7であって、ディーゼル車において用いられ、車載されると共に、ディーゼルエンジンからの該排気ガスの該排気管に対し配設されていること、を特徴とする。請求項10の簡易型供給装置は、請求項9において、更に、該排気管に付設され該排気ガスの温度を検出するセンサーと、該センサーの検出結果および該ディーゼルエンジンの回転数間の組み合わせ情報に基づき、該ポンプの駆動を制御するコントロール部と、を有してなること、を特徴とする。

【0014】《作用について》本発明は、このようになっているので、次のようになる。①この排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置は、例えばディーゼル車に

車載される。

②その還元剤組成物は、濃度32.5質量%超～76.9質量%以下の尿素を主成分とした水溶液よりなるが、予め結晶化、凝固させて準備される。

③そしてフッ素系樹脂製の容器に収納される。

④容器内に収納された還元剤組成物は、マイクロ波照射装置により誘電体損にて内部加熱されて、再融解、液化される。マイクロ波照射装置は、容器に複数個付設され導波管が傾斜したマグネトロンか、又は容器に巻回されたコイルや発振器からなる。

⑤融解、液化した還元剤組成物は、供給管やポンプを介しノズルへと供給され、排気管の排気ガスに向け噴射される。

⑥そして、噴射に基づき還元剤たるアンモニアガスを発生し、脱硝反応器内において触媒下で、窒素酸化物を還元、除去せしめる。

【0015】さてそこで、第1に、アンモニアを発生させる反応式において、1対1モル組成の尿素は76.9質量%で水は23.1質量%であるが、この還元剤組成物は尿素の濃度が高く、32.5質量%を超えて76.9質量%に近づくか達しているの、還元剤たるアンモニアガスの発生能力に優れ、窒素酸化物の還元、除去効率に優れている。第2に、この還元剤組成物は、このように尿素が高濃度であり、その分、水の濃度が低く23.1質量%に近づくか達しており、過剰な水が削減されている。そこでまず、過剰で余分な大量の水を含有した還元剤組成物を準備、供給する必要がなく、車載の場合は、タンク等のスペースや重量が軽減される。更に、過剰な水が排気ガス中に噴射されることが減少するので、a. 排気ガスの温度低下、b. 窒素酸化物の希釈、c. 排気ガスの空間速度(SV)の増加等も少なく、窒素酸化物の還元、除去効率が高く維持される。

【0016】第3に、この還元剤組成物は、尿素と水の組成に基づき高誘電率を有しており、マイクロ波照射装置にて内部加熱することにより、短時間の内に確実かつ均一に再融解、液化せしめられ、供給管やポンプを介し、安定的、連続的にノズルから噴射される。第4に、この還元剤組成物は、尿素を主成分とし副成分を適宜含有した簡単な組成よりなり、容易に生産、入手可能である。そして、常温冷却により結晶化、凝固して準備されるので、保存、運搬、補給等が簡単容易である。更に、この供給装置は、容器とマイクロ波照射装置を、供給管、ポンプ、ノズル等と組み合わせて採用した、簡単な構成よりなる。

【0017】第5に、この還元剤組成物は、まず、尿素を主成分とするので、ディーゼルエンジン等の通常運転時、つまり排気ガスが300℃超～500℃程度となる高温域において、アンモニアガスの発生能力に優れており、窒素酸化物が確実に還元、除去される。又、炭酸アンモニウムやアンモニア等を副成分とした場合は、運転

10

20

30

40

50

始動時や運転変動時、つまり排気ガスが200℃～300℃程度の低温域においても、アンモニアガスの発生能力に優れており、窒素酸化物が確実に還元、除去される。第6に、センサーにて、排気ガス中の窒素酸化物の濃度を検出し、もってコントロール部にてポンプの駆動を制御して、還元剤組成物の供給、噴射量をコントロールすると、次のようになる。又、センサーにて排気ガスの温度を検出し、もって検出された温度とディーゼルエンジンの回転数との組み合わせ情報に基づき、コントロール部にてポンプの駆動を制御して、還元剤組成物の供給、噴射量をコントロールするようにした場合も、同様に、次のようになる。窒素酸化物の濃度が低く、少量の還元剤組成物で窒素酸化物を十分に還元、除去できる場合に、もしも多量、過剰の還元剤組成物を供給、噴射すると、a. 過剰な尿素が脱硝反応器の触媒に付着し、b. 過剰なアンモニアガスが排出され、c. 過剰な尿素がノズルに付着する。これに対し、窒素酸化物の濃度が低い場合は、還元剤組成物の供給、噴射量を少なくすると、これらは防止される。更に、窒素酸化物の濃度に応じた量の還元剤組成物が供給、噴射されるので、効率的である。

【0018】

【発明の実施の形態】《図面等について》以下本発明を、図面に示す発明の実施の形態に基づいて、詳細に説明する。図1、図2、図3、図4等は、本発明の実施の形態の説明に供する。そして図1は、本発明の簡易型供給装置の1例の系統説明図であり、図2は、他の例の系統説明図である。図3は、排気系全体の系統説明図である。図4は、還元剤組成物の特性を示すグラフである。

【0019】《排気系について》まず、図3を参照しつつ、排気系について説明する。ディーゼルエンジン1は、自動車を始め、発電、船舶、機関車、航空機、各種機械、その他に広く使用されている。そして、ディーゼルエンジン1その他の内燃機関から排出される排気ガス2、更にはガスタービンから排出される排気ガス2中には、窒素酸化物NO_x、一酸化炭素CO、炭化水素HC、炭素粒子PM、等が含有されている。本発明は、このように排気ガス2中に含有された窒素酸化物NO_xを除去する、排煙脱硝(脱窒)技術、つまりSCR(Selective Catalytic Reduction)脱硝技術に関する。そして、排気ガス2中から、有害汚染物質たる窒素酸化物NO_xを還元、除去して、外気へと排出し、もって人体や環境を保護し、公害防止に資することを目的とする。

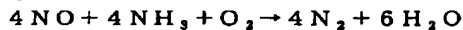
【0020】図示例では、ディーゼルエンジン1には、燃料タンク3から燃料4が供給され、ディーゼルエンジン1からは、排気管5にて排気ガス2が排出され、排気管5を経由して外気へと排出される。排気ガス2は、ディーゼルエンジン1の運転開始時や運転変動時には、3～5分間程度、200℃～300℃程度の温度域にあり、通常運転時には、300度超～400℃から500

℃程度の温度域となる。そして排気管5には、還元剤組成物6の噴射ノズル7と脱硝反応器8とが、順に設けられている。噴射ノズル7は、例えばインジェクターよりなり、排気管5に付設されて、排気ガス2に対し還元剤組成物6を噴霧状に噴射する。脱硝反応器8は、排気管5に介装されており、多孔性のハニカムコア9のセル壁に還元用の触媒10が付着、被覆されてなるか、又は、触媒10自体がハニカムコア形状に成形されたものが使用される。触媒10としては、バナジウム化合物、酸化チタン、ゼオライト等が用いられる。排気系は、このようになっている。

【0021】《還元剤組成物6について》次に、このように用いられる排煙脱硝用の還元剤組成物6について、図3等を参照しつつ説明する。還元剤組成物6は、噴射ノズル7から排気管5の排気ガス2に対して噴射され、もって脱硝反応器8の上流側や脱硝反応器8内で、直ちに気化、ガス化した還元剤たるアンモニアNH₃を発生する。発生したアンモニアNH₃（アンモニアガス）は、触媒10下において、次の化1又は化2の化学式により、排気ガス2中の窒素酸化物NO_xつまり酸化窒素NOや二酸化窒素NO₂を、無害な窒素Nと水H₂Oに還元、除去せしめる。

【0022】

【化1】



【0023】

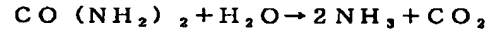
【化2】



【0024】さて、このようなアンモニアNH₃を発生する還元剤組成物6は、次の組成よりなる。この還元剤組成物6は、高濃度の尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、適宜、低濃度の炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃やアンモニアNH₃等を副成分として含有した、水溶液よりなる。まず、主成分たる尿素CO(NH₂)₂は、還元剤組成物6中に、32.5質量%超～76.9質量%以下、つまり最大で76.9質量%含有されており、最低でも共晶組成の32.5質量%を超えて含有されている。なお質量%は、重量%とも称される。76.9質量%では、次の化3の化学式に示したように、水との1対1モル組成に対応し過剰な水が発生しないが、凝固点は約70℃程度と比較的高くなり、40質量%～50質量%程度では、過剰な水が比較的少ないと共に、凝固点も降下している。なお32.5質量%では、-12℃～-13℃が凝固点となる。そして尿素CO(NH₂)₂は、水への溶解性が高いと共に、300℃超～500℃程度の温度域においてアンモニアNH₃の発生能力に優れており、毒性もない。すなわち尿素CO(NH₂)₂は、次の化3の化学式により、加水分解反応に基づき、アンモニアNH₃（アンモニアガス）と炭酸ガスCO₂を発生する。

【0025】

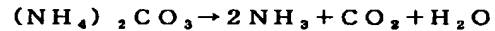
【化3】



【0026】次に、副成分たる炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、還元剤組成物6中に、15質量%以上～25質量%以下、含有される（無水塩換算）。そして、熱分解反応に基づきアンモニアNH₃（アンモニアガス）を発生し、特に200℃～300℃程度の温度域において、アンモニアNH₃の発生能力に優れている。ところで、15質量%未満であると、還元剤組成物6の200℃～300℃程度の温度域におけるアンモニアNH₃発生量が不足し、25質量%を越えると、常温下での水への溶解性に問題が生じる。アンモニアNH₃と炭酸ガスCO₂を発生する化学式については、次の化4のとおりである。なお、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、通常は1水和塩の状態で取り扱われるが、ここでは、水溶液と区別するため無水塩とする。

【0027】

【化4】



【0028】又、副成分たるアンモニアNH₃（アンモニア水）は、還元剤組成物6中に、5質量%以上～15質量%以下、含有される。そして、蒸発、気化に基づきアンモニアNH₃（アンモニアガス）を発生し、特に200℃～300℃程度の温度域において、アンモニアNH₃の発生能力に優れている。ところで、5質量%未満であると、還元剤組成物6の200℃～300℃程度の温度域におけるアンモニアNH₃の発生量が不足し、5質量%を超えると、水への溶解性が低下する。なお、還元剤組成物6中に含有される副成分としては、このような炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃やアンモニアNH₃（アンモニア水）の、一方又は双方が代表的に用いられる。更に副成分としては、例えば炭酸水素アンモニウムNH₄HCO₃その他の物質、特に、200℃～300℃程度の温度域でのアンモニアNH₃の発生能力に優れた化合物の採用も可能であり、これらを、上述した副成分と共に又は単独で用いることも可能である。又、このような副成分を全く含有せず、主成分たる尿素CO(NH₂)₂と水のみからなる還元剤組成物6も、勿論可能である。還元剤組成物6は、このようになっている。

【0029】《準備される還元剤組成物6について》次に、還元剤組成物6の結晶化、凝固について、図4等を参照しつつ説明する。還元剤組成物6は、上述したように、高濃度の尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、低濃度の副成分を適宜含有した水溶液よりなるが、本発明では、結晶化、凝固して準備される。これらについて、更に詳述する。例えば、尿素CO(NH₂)₂の濃度が前述した1対1モル組成の76.9質量%の還元剤組成物6は、65℃～70℃程度以上の加温下では、約1.8

mPa・s程度と比較的低粘度の液体である。そして、冷却するに従って結晶化、凝固して行き、完全に結晶化、凝固する凝固点は、含有された不純物や冷却速度によって大きく変化するが、約40℃～60℃程度以下である。

【0030】本発明では、まず最初に、融解、液化状態で還元剤組成物6を製作した後、次に、この還元剤組成物6を結晶化、凝固させて準備する。まず、融解、液化状態の還元剤組成物6の製作は、32.5質量%超～76.9質量%以下の尿素CO(NH₂)₂の濃度を勘案しつつ、加温下で水に均一溶解することにより、実施される。例えば、尿素CO(NH₂)₂の濃度が76.9質量%の場合は、80℃(75℃～85℃)の加温下で、水に対し均一に溶解される。勿論、副成分を含有する場合は、加温用の温度は若干変化する。なお、尿素CO(NH₂)₂の濃度の具体的値は、実際の排気ガス2中における窒素酸化物NO_xの含有率や、要求される脱硝率(例えばある地域において要求される窒素酸化物NO_xの除去率が、90%以上か80%以上か70%以上か)等、を勘案して決定される。次に、このように製作された還元剤組成物6は、融解、液化状態から結晶化、凝固され、この結晶化、凝固は、通常は、上述した加温下から常温下に移すことにより、つまり常温冷却(室温冷却)により実施される。例えば、加温下で融解、液化していた還元剤組成物6を、袋等に流し入れた後、室温まで冷却することにより、塊状に結晶化、凝固させ、これを取り扱いの便を考慮し粒状に粉碎して、粒状化したものを箱等に収納しておく。還元剤組成物6は、このように準備される。

【0031】《供給装置11について》以下、図1、図2を参照しつつ、供給装置11について説明する。この排煙脱硝用の還元剤組成物6の簡易型の供給装置11は、容器12、マイクロ波照射装置13、供給管14、制御弁15、ポンプ16、噴射ノズル7、センサー17、コントロール部18、等を有してなり、例えばディーゼルエンジン車に搭載される。なお、車載用その他の移動用に限らず、定置用として使用することも勿論、可能である。まず容器12は、フッ素系樹脂等の低誘電材製よりなり、例えば有底で蓋付の円筒型をなし、還元剤組成物6を収納する。すなわち容器12には、まず、結晶化、凝固して準備された還元剤組成物6が投入され、投入された還元剤組成物6は事後、マイクロ波の照射により融解、液化して、溶解される。マイクロ波照射装置13は、容器12内にマイクロ波を照射し、もって収納された還元剤組成物6を、内部加熱して融解、液化、溶解させる。

【0032】供給管14は、容器12の下部と排気管5の間に配され、融解、液化した還元剤組成物6を、容器12下部から排気管5に供給可能である。供給管14には、制御弁15とポンプ16が介装されている。制御弁

15は、還元剤組成物6の供給の有無を開閉制御すると共に供給量を量制御し、ポンプ16は、噴射用に還元剤組成物6を圧送するが、ポンプ16にて制御弁15の機能を兼用することも可能である。噴射ノズル7は、供給管14の端に配されており、排気管5の排気ガス2に向け還元剤組成物6を噴射する。そして噴射ノズル7は、排気管5について、脱硝反応器8の上流側に配されている。供給装置11は、このようになっている。

【0033】《マイクロ波照射装置13について》マイクロ波照射装置13について、図1、図2を参照しつつ、更に詳述する。マイクロ波照射装置13は、低誘電率の容器12を介し、容器12内に向けマイクロ波を照射可能であり、収納された高誘電率の還元剤組成物6を、誘電体損にて内部加熱せしめて融解、液化、溶解可能である。まず図1には、このようなマイクロ波照射装置13の1例として、マグネトロン19が示されている。このマグネトロン19は、容器12の外周に2個等複数個付設されており、それぞれの照射口の導波管20が、容器12の外周面に対し直角から適宜角度を傾斜し、例えば斜め下方に傾斜して配されている。マグネトロン19は、周知のごとく1GHz～40GHz程度のマイクロ波を発生、照射可能な真空管よりなり、例えば2.45GHzのマイクロ波を発生、照射するものが用いられる。導波管20の傾斜は、照射されたマイクロ波が還元剤組成物6を長く貫き、もって内部加熱がより効果的に実現できる利点がある。なお図中、21はマグネトロン19の電源、22はパワーユニットであり、電源21やパワーユニット22は、コントロール部18にて制御される。

【0034】次に図2には、マイクロ波照射装置13の他の例として、容器12の外周に巻回されたコイル23と、コイル23にマイクロ波電流を供給する発振器24が、示されている。発振器24は、例えば100MHzのマイクロ波に対応した周波数をもった変形電流・電圧を発振して、インピーダンスマッチング用の整合器24を介して、コイル23に供給し、コイル23は、高周波アンテナコイルとして機能し、100MHzのマイクロ波を照射する。図中26は発振器24の電源ユニットであり、発振器24や電源ユニット26は、コントロール部18にて制御される。

【0035】そして、このような図1のマグネトロン19や図2のコイル23、発振器24等のマイクロ波照射装置13は、容器12に収納された還元剤組成物6を、電磁波にて融解、液化して溶解する(図4も参照)。すなわち、この還元剤組成物6は、尿素CO(NH₂)₂と水を含む組成に基づき、高誘電率・絶縁性を有しており、100MHz以上のマイクロ波、例えば2.45GHzのマイクロ波を照射することで、迅速に融解、液化、溶解する。尿素CO(NH₂)₂は水を含んだ系において、特異的に誘電率が高くなることは、既に公知

的に知られている。例えば、尿素CO(NH₂)₂の濃度が25質量%の水溶液は、誘電率が97.5(水は85.9)である、との実験データ・研究発表もある。又、尿素CO(NH₂)₂が水を含んだ系の誘電率は、10⁸ Hz~1.5×10⁹ Hz(100MHz~1.5GHz)の広範囲において、連続的に高い、との実験データ・研究発表もある。上述した還元剤組成物6のマイクロ波による融解、液化は、このような尿素CO(NH₂)₂が水を含んだ系の性質を、利用したものである。なお、マイクロ波照射装置13を駆動制御の1例として、当初は、高出力でマイクロ波を照射して還元剤組成物6を融解、液化、溶解せしめ、事後は、低出力のマイクロ波照射に切換えて、その液化状態を維持すること、が考えられる。マイクロ波照射装置13は、このようになっている。

【0036】《センサー17とコントロール部18について》次に、図3中に示したセンサー17と、図1、図2中に示したコントロール部18について述べておく。センサー17は、いわゆるNO_xセンサーよりなり、排気管5に付設され、排気ガス2中の窒素酸化物NO_xの濃度を検出し、コントロール部18は、センサー17の検出結果に基づき、ポンプ16の駆動を制御する。図示例のセンサー17は、排気管5の脱硝反応器8の下流側に付設されており、排気ガス2中に含有された窒素酸化物NOやNO₂の濃度を検出する。つまり、脱硝反応器8を経由しても、還元、除去されずに残留している窒素酸化物NO_xの濃度を検出する。コントロール部18は、例えばマイクロコンピュータを用いてなり、センサー17にて検出された窒素酸化物NO_xの濃度(図示例の場合は残留濃度)に基づき、ポンプコントローラー27を介し、ポンプ16の駆動圧(回転数)を制御する。窒素酸化物NO_xの濃度が高い場合は、ポンプ16の駆動圧をアップして還元剤組成物6の供給、噴射量が多くなるように、逆に、濃度が低い場合は、駆動圧をダウンして供給、噴射量が少なくなるように、制御する。図示例では、窒素酸化物NO_xの残留濃度が要求脱硝率より高い場合は、還元剤組成物6の供給、噴射量を多く、逆に、要求脱硝率より低い場合は、供給、噴射量を少なく制御する。なお、図1、図2中28は電気配線である。センサー17とコントロール部18は、このようになっている。

《センサー29、回転数検知部30とコントロール部18について》次に、図3中に示したセンサー29、回転数検知部30と、図1、図2中に示したコントロール部18について述べておく。センサー29は、いわゆる温度センサーよりなり、排気管5に付設され、排気ガス2の温度を検出する。回転数検知部30は、ディーゼルエンジン1に付設され、ディーゼルエンジン1の回転数を検出するが、各種公知のものが使用される。そしてコントロール部18は、センサー29より送出された排気ガ

ス2の温度信号と、回転数検知部30より送出されたディーゼルエンジン1の回転数信号とを、組み合わせ・演算した情報に基づき、ポンプ16の駆動を制御する。例えば、a. 温度と回転数が共に高い場合、b. 温度と回転数の一方のみが高い場合、c. 温度と回転数が共に低い場合について、順次比較して、ポンプ16の駆動圧(回転数)をアップ・タウンし、還元剤組成物6の供給、噴射量が多く・少なくなるように、制御する。センサー29、回転数検知部30とコントロール部18は、このようになっている。

【0037】《作用等について》本発明は、以上説明したように構成されている。そこで、以下のようになる。
 ①この還元剤組成物6の簡易型の供給装置11は、例えばディーゼル車に搭載され、ディーゼルエンジン1からの排気ガス2の排気管5に配設される(図3を参照)。
 ②この還元剤組成物6は、濃度32.5質量%超~76.9質量%以下の尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、副成分を適宜含有してなる水溶液よりなるが、予め冷却することにより、結晶化、凝固させて準備される。
 ③そして、結晶化、凝固した還元剤組成物6は、マイクロ波を吸収しないフッ素系樹脂等の低誘電率の容器12に収納される。
 ④それから、マイクロ波照射装置13により、容器12内にマイクロ波が照射される(図1、図2を参照)。容器12内の還元剤組成物6は、高誘電率を有しており、高周波電界中に置かれることにより誘電体損にて内部加熱され、もって一旦結晶化、凝固されていたものが、再融解、液化、溶解される(図4も参照)。マイクロ波照射装置13は、容器12に付設されたマグネトロン19か、又は容器12に巻回されたコイル23や発振器24からなる。
 ⑤融解、液化した還元剤組成物6は、容器12から供給管14やポンプ16を介し噴射ノズル7へと供給され、排気管5の排気ガス2に向け噴射される。
 ⑥還元剤組成物6は、噴射に基づき還元剤たるアンモニアNH₃(アンモニアガス)を直ちに発生し(前述した化3、化4の化学式を参照)、アンモニアNH₃(アンモニアガス)が、排気管5の下流の脱硝反応器8内において還元用の触媒10下で、排気ガス2中の窒素酸化物NO_xを窒素Nに還元、除去せしめる(前述した化1、化2の化学式を参照)。
 ⑦排気ガス2は、このようにして窒素酸化物NO_xが減少、除去せしめられ、清浄化されて外部へと排出される。

【0038】さてそこで、この排煙脱硝用の還元剤組成物6の簡易型の供給装置11によると、次の第1、第2、第3、第4、第5、第6のようになる。

《第1の作用について》第1に、この供給装置11にて供給される還元剤組成物6は、主成分たる尿素CO(NH₂)₂の濃度が、32.5質量%超~76.9質量%

以下と高く、高濃度で水に溶解している。理論上、加水分解によりアンモニア NH_3 を発生させる反応式において（前述した化3の化学式を参照）、1対1モル組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は、分子量60で76.9質量%であり、水 H_2O は、分子量18で23.1質量%であるが、實際上、この還元剤組成物6においては、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が32.5質量%を超えており、理論上の濃度76.9質量%に近づくか達している。つまり、理論上・化学反応的に適切な値に近づき達している。もって、供給される還元剤組成物6は、還元剤たるアンモニア NH_3 の発生能力に優れており、高い転化率でアンモニア NH_3 （アンモニアガス）を発生するので、排気ガス2中の窒素酸化物 NO_x の還元、除去効率に優れている。

【0039】《第2の作用について》第2に、この供給装置11にて供給される還元剤組成物6は、このように、主成分たる尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が、32.5質量%超～76.9質量%以下と高い。上述したように、理論上、加水分解によりアンモニア NH_3 を発生させる反応式において、1対1モル組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は76.9質量%で、水は23.1質量%であるが、實際上、この還元剤組成物6は、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が高く、32.5質量%を超えており、その分、水の濃度が低く、理論上の濃度23.1質量%に近づくか達しており、過剰な水が削減されている。そこでまず、過剰で余分な大量の水を含有した還元剤組成物6を、準備、供給する必要がなくなり、車載の場合はその分だけ、タンク等のスペースや重量が軽減される。

【0040】更に、還元剤組成物6中の過剰な水が、排気ガス2中に噴射されて持ち込まれることが、その分だけ減少する。そこでa. 過剰となった水が排気ガス2に噴射され、その気化熱によって、排気ガス2の温度低下を招くことは減少し、もって、アンモニア NH_3 による窒素酸化物 NO_x の還元速度（脱硝速度）を、低下させてしまうことも減少する。

b. 過剰となった水が排気ガス2に噴射され、排気ガス2中の窒素酸化物 NO_x を希釈することは減少し、もって、アンモニア NH_3 による窒素酸化物 NO_x の還元速度（脱硝速度）を、低下させてしまうことも減少する。
c. 過剰となった水が排気ガス2に噴射され、気化してガス量を増大させることは減少し、もって、脱硝反応器8内において、排気ガス2の空間速度（SV）を増加させることも少なくなり、排気ガス2の脱硝反応器8内の滞留時間が、短縮されることなく維持される。これらにより、この還元剤組成物6を使用すると、排気ガス2中の窒素酸化物 NO_x の還元、除去効率（脱硝効率）が、高く維持される。

【0041】《第3の作用について》第3に、この供給装置11は、一旦結晶化、凝固していた還元剤組成物6を、高誘電率を有していることに着目して、マイクロ波

照射装置13にて内部加熱することにより（ヒーター等の外部加熱ではない）、再融解、液化せしめて、排気管5の排気ガス2へと供給、噴射する。還元剤組成物6は、高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を主成分とし凝固点が高いものの、内部加熱により短時間の内に確実かつ均一に再融解、液化して、液状で取り扱われ、供給管14やポンプ16を介した後、安定的、連続的に噴射ノズル7から噴射される。

【0042】《第4の作用について》第4に、この供給装置11で用いられる還元剤組成物6は、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を主成分とし、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ やアンモニア NH_3 （アンモニア水）等を適宜副成分としてなり、簡単な組成よりなり、容易に生産、入手可能である。そして、このような還元剤組成物6は、補給等の利便性を考慮し、予め結晶化、凝固させて準備される。すなわち、凝固点以上に加温して融解、液化せしめられたものを、常温まで冷却することにより結晶化、凝固して準備されるので、この還元剤組成物6は、保存、運搬、補給等が極めて簡単容易である。更に、この供給装置11は、このような還元剤組成物6の容器12や、公知のマイクロ波照射装置13を、供給管14、ポンプ16、噴射ノズル7等と、組み合わせて採用した、簡単な構成よりなる。

【0043】《第5の作用について》第5に、更にこの供給装置11で用いられる還元剤組成物6について、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ やアンモニア NH_3 （アンモニア水）等を、副成分として必須的に採用した場合は、次のようになる。まず、この還元剤組成物6は尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を主成分としているので、ディーゼルエンジン1等の通常運転時において、効果的な脱硝が実施される。すなわち、排気ガス2が300℃超～500℃程度となる高温域において、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ はアンモニア NH_3 の発生能力に特に優れており、高い転化率でアンモニア NH_3 （アンモニアガス）を発生するので、窒素酸化物 NO_x が確実に還元、除去される。これと共に、この還元剤組成物6は、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ やアンモニア NH_3 （アンモニア水）等を副成分としてなるので、ディーゼルエンジン1等の運転始動時や運転変動時においても、効果的な脱硝が実施される。すなわち、排気ガス2が200℃～300℃程度の比較的低温域において、これらの副成分はアンモニア NH_3 の発生能力に特に優れており、高い転化率でアンモニア NH_3 （アンモニアガス）を発生するので、窒素酸化物 NO_x が確実に還元、除去される。つまり、運転始動時等の3分から5分間程度の時間、脱硝が実施されない事態は回避される。

【0044】《第6の作用について》第6に、更に図示例では、排気管5にセンサー17を付設して、排出される排気ガス2中に含有される窒素酸化物 NO_x の濃度を検出し、その検出結果に基づき、コントロール部18に

てポンプ16の駆動を制御するようになっている。つまり、窒素酸化物 NO_x の濃度が高い場合は、ポンプ16の駆動圧(回転数)をアップして、還元剤組成物6の供給、噴射量を多く制御し、逆に、窒素酸化物 NO_x の濃度が低い場合は、ポンプ16の駆動圧(回転数)をダウンして、還元剤組成物6の供給、噴射量を少なく制御するようになっている。これに対し、排気ガス2中の窒素酸化物 NO_x の濃度が低い場合、つまり少量の還元剤組成物6の供給、噴射で窒素酸化物 NO_x を十分に還元、除去できる場合に、もしも多量、過多の還元剤組成物6を供給、噴射すると、次の事態が発生する。

a. 過剰となった尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が、アンモニア NH_3 (アンモニアガス)を発生することなく、そのまま脱硝反応器8内の触媒10に付着し、もって触媒性能を低下させると共に、脱硝反応器8内を閉塞してしまう危険がある。b. 発生したアンモニア NH_3 (アンモニアガス)が過剰となり、窒素酸化物 NO_x と反応することなく、そのまま悪臭を伴ないつつ、排気ガス2と共に外部に排出されてしまう危険がある。c. 過剰な尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が噴射ノズル7自体に付着し、噴射ノズル7を閉塞してしまう危険がある(水は高温の排気ガス2に接触して蒸発する)。これに対し前述したように、窒素酸化物 NO_x の濃度が低い場合は、還元剤組成物6の供給、噴射量を少なく制御すると、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ やアンモニア NH_3 (アンモニアガス)が過剰となる事態は回避され、上記a, b, cの事態発生は防止される。更に、窒素酸化物 NO_x の濃度に対応した還元剤組成物6が供給されるようになり、効率も向上する。又、排気管5に付設されたセンサー29からの排気ガス2の温度信号と、ディーゼルエンジン1に付設された回転数検知部30からのディーゼルエンジン1の回転数信号とを、コントロール部18にて、組み合わせ・演算した情報に基づき、ポンプ16の駆動を制御するようにした場合も、上述したところに準じ、上記a, b, cの事態発生が防止されると共に、効率も向上する。すなわち、ディーゼルエンジン1の回転数の高低や排気ガス2の温度の高低と、排気ガス2に含まれる窒素酸化物 NO_x の濃度の高低とは、一般的に比例関係にある。そこで、回転数の高低や温度の高低に応じて、ポンプ16の駆動を制御し、還元剤組成物6の供給、噴射量の多少を制御して、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ やアンモニア NH_3 の濃度や発生量をコントロールすることにより、上述したところと同様な結果が得られる。

【0045】

【実施例】ここで、本発明の実施例について述べておく。まず実施例1については、次のとおり。

①還元剤組成物6として、1対1モル組成である76.9質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ と、23.1質量%の水とを用いた。

②そして、この還元剤組成物6を、80℃(75℃～8

5℃)で均一に溶解し、粘度約1.8mPa・sの液体に融解、液化した。

③それから、このような還元剤組成物6を、常温(室温)まで冷却して結晶化、凝固し、得られた塊状の固体を粒状に粉碎した。

④そして、このような粒状の還元剤組成物6を容器12に収納して、マイクロ波照射装置13たるマグネトロン19(500W×2個)を用いて、2.45GHzのマイクロ波を照射した(図1を参照)。

⑤すると、照射開始後10秒以内で、還元剤組成物6は、均一に再融解、液化した。

⑥このようにして得られた還元剤組成物6は約80℃の液体であり、滞りなくポンプ16等にて排気管5へと供給、噴射された。

実施例1については、以上のとおり。

【0046】次に、実施例2については、次のとおり。

①、②、③の各ステップについては、実施例1と共通。

④粒状の還元剤組成物6を、容器12に収納して、マイクロ波照射装置13のコイル23により、100MHzのマイクロ波を照射した(図2を参照)。発振器24は、整合器25出力で80W～100Wでコイル23に給電した。

⑤すると、照射開始後5分～8分で、還元剤組成物6の再融解、液化が始まり、10分でほぼ均一に再融解、液化した。

⑥その後、コイル23への給電を10Wに落として継続した。還元剤組成物6は、約60℃の液体に維持され、滞りなくポンプ16等にて排気管5へと供給、噴射された。

実施例2については、以上のとおり。

【0047】

【発明の効果】《本発明の特徴について》本発明に係る排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置は、以上説明したように、高濃度の尿素を主成分とした還元剤組成物を用いると共に、これを予め結晶化、凝固させて容器に収納した後、マイクロ波照射装置にて内部加熱し、再融解、液化せしめて、排気ガスへと供給、噴射すること、を特徴とする。そこで、次の効果を発揮する。

【0048】《第1の効果について》第1に、脱硝効率に優れている。すなわち、この供給装置にて供給される還元剤組成物は、主成分たる尿素の濃度が、32.5質量%超～76.9質量%以下と高いので、前述したこの種従来例の供給装置で供給される32.5質量%と低濃度の尿素の還元剤組成物に比し、還元剤たるアンモニアの発生能力に優れており、高い転化率でアンモニアガスを発生する。もって、排気ガス中の窒素酸化物の還元、除去効率、つまり脱硝効率に優れている。

【0049】《第2の効果について》第2に、過剰な水による弊害が削減される。すなわち、この供給装置にて供給される還元剤組成物は、高濃度の尿素組成よりな

り、その分だけ過剰な水が削減されているので、前述したこの種従来例の供給装置で供給される、32.5質量%と低濃度の尿素の還元剤組成物について指摘されていた、種々の弊害が削減される。まず、大量の過剰で余分な水を含む還元剤組成物を、予め準備して供給する必要がなくなり、特に車載の場合には、タンク等の貯蔵スペースが削減され、重量も軽減されて、輸送コストも減少する。更に、過剰な水を排気ガス中に持ち込むことが少ないので、過剰な水に起因した、a. 排気ガスの温度低下、b. 窒素酸化物の希釈、c. 排気ガスの空間速度(SV)の増加、等々が防止され、もって窒素酸化物の還元速度の低下が回避され、この面からも、窒素酸化物の還元、除去効率つまり脱硝効率に優れている。

【0050】《第3の効果について》第3に、高濃度尿素の還元剤組成物を、安定的、連続的に供給可能である。すなわちこの供給装置は、結晶化、凝固していた還元剤組成物を、マイクロ波照射装置にて内部加熱、再融解、液化せしめて排気ガスへと供給するので、前述したこの種従来例の高濃度尿素組成の還元剤組成物の供給装置のように、ヒーター等の外部加熱手段を使用するものの、運転停止時に還元剤組成物が結晶化、凝固したままとなり、再融解、液化が困難化するようなことは解消される。この還元剤組成物は、高濃度尿素組成よりなるものの、短時間で確実かつ均一に再融解、液化されて、ポンプにて連続的に供給され、安定的に噴射される。

【0051】《第4の効果について》第4に、しかもこれらは、簡単容易に実現される。すなわちこの供給装置は、還元剤組成物を結晶化、凝固させて準備すると共に、その容器とマイクロ波照射装置を、従来より用いられていた供給管、ポンプ、ノズル等と、組み合わせて採用した、簡単な構成よりなる。そこで、ヒーター等の外部加熱手段を用いた前述したこの種従来例のように、大量の電気エネルギーを消費することなくコスト面に優れ、特に車載の場合に電源確保が問題化することもない。更に、この還元剤組成物は組成が簡単で、量産も容易で安定供給可能であり、設備コスト面にも優れている。又、この還元剤組成物は、結晶化、凝固させて準備されるので、貯蔵、保管、保存、運搬、補給等が極めて簡単容易であり、特に車載、移動の場合に便利である。つまり、大量の還元剤組成物を、液状で貯蔵、保管、保存、補給しようとしていた前述したこの種従来例に比し、車載、移動に便利である。

【0052】《第5の効果について》第5に、通常運転時のみならず運転開始時や運転変動時にも、脱硝が実施される。すなわち、炭酸アンモニウムやアンモニア等を、還元剤組成物の副成分として採用した場合は、排気ガスが200℃～300℃程度の低温域においても、アンモニアガスの発生能力に優れており、効果的な脱硝が実施される。勿論、排気ガスが300℃～500℃程度の高温域では、主成分たる尿素により、効果的な脱硝が

実施される。

【0053】《第6の効果について》第6に、窒素酸化物の濃度が低い場合に、多量の還元剤組成物を供給する弊害は、防止される。すなわち、センサーにて排気ガス中の窒素酸化物の濃度を検出し、濃度が低い場合は、コントロール部にてポンプの駆動を制御し、還元剤組成物の供給、噴射量を少なくすると、過剰な尿素が触媒やノズルに付着する弊害や、過剰なアンモニアガスが外部に排出される弊害は、回避される。更に、窒素酸化物の濃度に応じて、還元剤組成物が供給されるようになり、効率面にも優れている。なお、センサーにて排気ガスの温度を検出し、もって検出された温度とディーゼルエンジンの回転数との組み合わせ情報に基づき、コントロール部にてポンプの駆動を制御して、還元剤組成物の供給、噴射量をコントロールするようにした場合も、同様の効果を発揮する。このように、この種従来例に存した課題がすべて解決される等、本発明の発揮する効果は、顕著にして大なるものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る排煙脱硝用の還元剤組成物の簡易型供給装置について、発明の実施の形態の説明に供し、その1例の系統説明図である。

【図2】同発明の実施の形態の説明に供し、他の例の系統説明図である。

【図3】同発明の実施の形態の説明に供し、排気系全体の系統説明図である。

【図4】同発明の実施の形態の説明に供し、還元剤組成物の特性を示すグラフである。

【符号の説明】

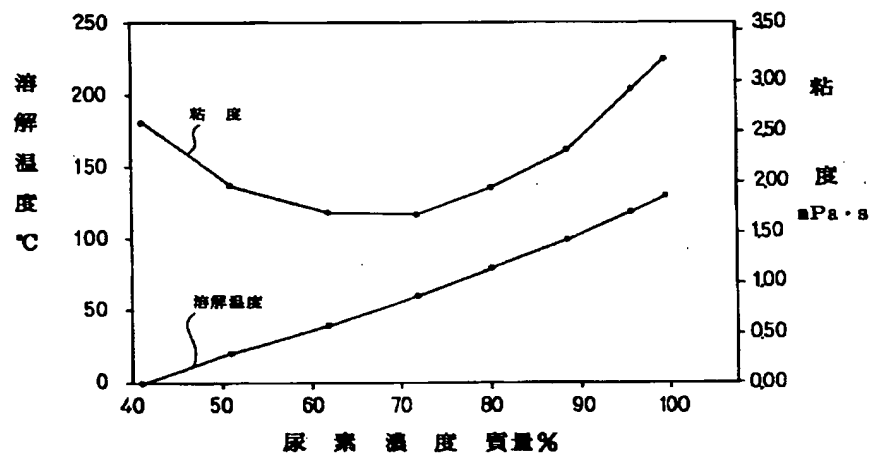
- | | |
|----|-----------|
| 1 | ディーゼルエンジン |
| 2 | 排気ガス |
| 3 | 燃料タンク |
| 4 | 燃料 |
| 5 | 排気管 |
| 6 | 還元剤組成物 |
| 7 | 噴射ノズル |
| 8 | 脱硝反応器 |
| 9 | ハニカムコア |
| 10 | 触媒 |
| 11 | 供給装置 |
| 12 | 容器 |
| 13 | マイクロ波照射装置 |
| 14 | 供給管 |
| 15 | 制御弁 |
| 16 | ポンプ |
| 17 | センサー |
| 18 | コントロール部 |
| 19 | マグネトロン |
| 20 | 導波管 |
| 21 | 電源 |

22

- *

[illegible]

還元剤組成物の特性



F ターム(参考)

3C091	AA02	AA18	AA28	AB05	BA14
	CA17	CB08	DB10	EA01	EA17
	EA33	HA36	HA37		
4D002	AA12	AC10	BA06	BA09	BA12
	CA07	CA20	DA07	DA57	DA70
	EA06	GA01	GA02	GA03	GB02
	GB03	GB06	GB08	GB20	HA03